

氏 名（本 籍）	杉林 祐至（大阪府）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学位 授 与 番 号	甲 第 8 9 号
学位 授 与 日 付	平成 3 0 年 3 月 2 3 日
専 攻	システム工学専攻
学 位 論 文 題 目	Dynamic and Static Behavior of Hydrogen Bonds of the H--- π Type and Halogen Bonds of the X--- π Type (X=F, Cl, Br, and I) in Aromatic π -Systems, Elucidated by QTAIM Dual Functional Analysis
学位論文審査委員	(主査) 教 授 橋本 正人 (副査) 教 授 坂本 英文 准教授 林 聡子 中西 和郎（学外委員）

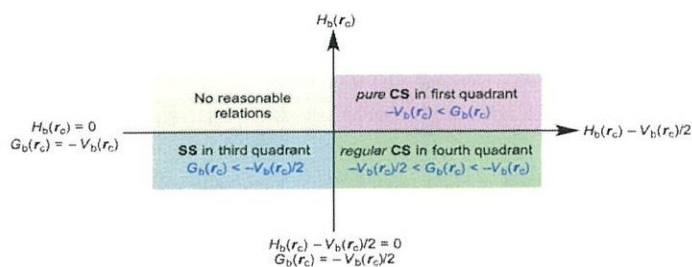
論文内容の要旨

【第1章 緒言】電気陰性度が大きな原子(X)により部分的に正に帯電した水素原子(H)がドナーとなり、孤立電子と相互作用する水素結合(hydrogen bonds: HBs)は、シェアプロトン相互作用型の水素結合¹として知られている。このような非対称な $\sigma(3c-4e)$ 水素結合は、van der Waals(vdW)付加体の配向性を制御することから、糖質やDNA、タンパク質のような生体高分子の構造や特性を決定する重要な役割を果たしている。一方ハロゲン結合(halogen bonds: XBs)は、同核および異核ハロゲン分子における求電子性の σ^* 軌道と部分的に負電荷を帯びた非結合性軌道(n-orbitals)間に働く引力相互作用で、このような付加体を形成する原動力になる。ゆえに水素結合やハロゲン結合は、様々な分野において、重要な概念である。これらの相互作用の基本的特性と因果律により制御される現象の因果関係を明らかにし、理解するために、相互作用を分類し、評価することが重要であり、今後の化学の発展に大きく貢献するものと期待される。

本研究では、平面構造およびボール型構造を有する様々な π 電子系におけるHBsおよびXBs相互作用の分類・評価に成功した。

【第2章 QTAIM2元関数解析法(QTAIM-DFA)

の概要】Bader氏によって提唱されたQTAIM法¹は、原子間の結合や相互作用に現れる電荷密度が最小となる点である結合臨界点(Bond Critical Points: BCPs: r_c)より得られる $\nabla^2\rho_b(r_c)$ と全電子エネルギー密度 $H_b(r_c)$ の正負によって相互作用を分類することができる。このQTAIM法を発展させたQTAIM-DFA法²⁻⁵は、相互作用の結合臨界点における $H_b(r_c)$ を $H_b(r_c) - V_b(r_c)/2$ でプロットし、最適化構造のデータを極座標(R, θ)で解析し、最適化構造と4つの摂動構造の5つの点(のデータ)を(θ_p, κ_p)で総合的に解析する手法である。その結果、第一象限の弱い相互作用から第3象限の古典的な共有結合(強い相互作用)までを分類することができる(スキーム1参照)。なお摂動構造の作成は内部基準振動座標法(NIV法)を適用している⁵。



Scheme 1. Requirements for data to appear in certain quadrant in the plots of $H_b(r_c)$ versus $H_b(r_c) - V_b(r_c)/2$, where $H_b(r_c) - V_b(r_c)/2 = (\hbar^2/8m)\nabla^2\rho_b(r_c)$.

【第3章 ベンゼン π 系におけるX-H--- π 型水素結合の動的小および静的挙動の解明】X-H--- $\pi(C_6H_6)$ 相互作用は活発に研究され、注目を集めている。そこで、QTAIM-DFA法により、X-H--- $\pi(C_6H_6)$ (X = F, Cl, Br, I, HO, MeO, H_2N , MeHN, and Me_2N)相互作用を分類・評価した(図1参照)。着目したすべての相互作用は、第一象限の領域にプロットが現れ、*pure* Closed-Shell (CS)相互作用のvdW力程度であると解析された。XがFの場合には、他のものに比べて相互作用が若干強いことが明らかになった。これらの結果は、様々なX-H--- π 相互作用の挙動を明らかにするための基本となると考えられる⁶。

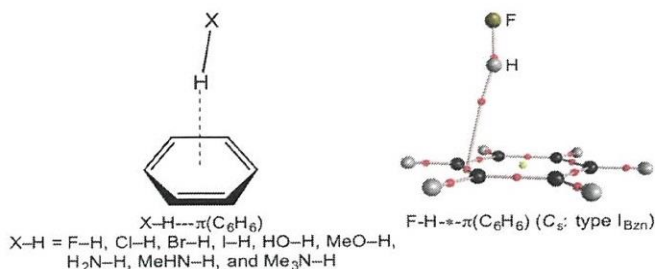


Fig. 1 Molecular graph of the F-H--- $\pi(C_6H_6)$ interaction.

【第4章 ベンゼンπ系における X-Y---π型ハロゲン結合の動的および静的挙動の解明】

X---π相互作用は、X 線結晶解析により(-Cl-Cl---π(C₆H₆))_n⁷ および (-Br-Br---π(C₆H₆))_n⁸ 構造が報告されている(図2参照)。そこで、QTAIM-DFA 法により、Y-X---π(C₆H₆) (X, Y = F, Cl, Br, and I) 相互作用を分類・評価した。着目したすべての相互作用は、*pure* CS 相互作用と分類され、F-F*-π(C₆H₆), Y-Cl*-π(C₆H₆) (Y = F, Cl, Br, I), Y-Br*-π(C₆H₆) (Y = Cl, Br, I) の場合には、vdW 力程度であると解析された。一方、F-Br*-π(C₆H₆), F-I*-π(C₆H₆), Cl-I*-π(C₆H₆), Br-I*-π(C₆H₆)は非共有結合性の典型的な水素結合(*typical*-HB_{nc})の特性をもつことを明らかにした⁹。

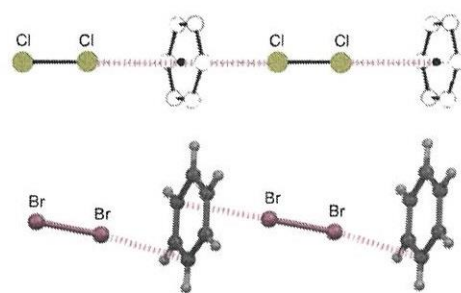


Fig. 2 Partial structures of the infinite chain in (-X-X---C₆H₆-)_n (X = Cl and Br).

【第5章 コロネンπ系における X-H---π (HBs) および Y-X---π型(XBs)相互作用の動的および静的挙動の解明】

コロネンはグラフェンと共に平面π電子系の典型的な構造と考えられる。ナノテクノロジーにおいて、グラフェンのような炭素同素体は、汎用性が高く注目されている。これらの物理的特性をより深く理解するためには、これらに働く相互作用を明らかにすることは、重要である。そこで、QTAIM2 元関数解析法により、コロネンπ系における X-H---π (HBs) および Y-X---π型(XBs)相互作用を分類・評価した(図3参照)。その結果、 θ および θ_0 の傾向は、ハロゲン原子の柔らかさと Y^{δ-}-X^{δ+}の極性が影響していると考えられる。また配位子が位置する場所(図3参照)や配位する方向性により相互作用の強さに違いが見られた。X-H = F-H、Y-X = F-Cl, F-Br, F-Iを除くすべての相互作用は、*pure* CS 相互作用と分類され、vdW 力程度であると解析された。また、フッ化水素および異核ハロゲン分子の場合では、*pure* CS 相互作用の典型的な水素結合の特性を有することを明らかにした。

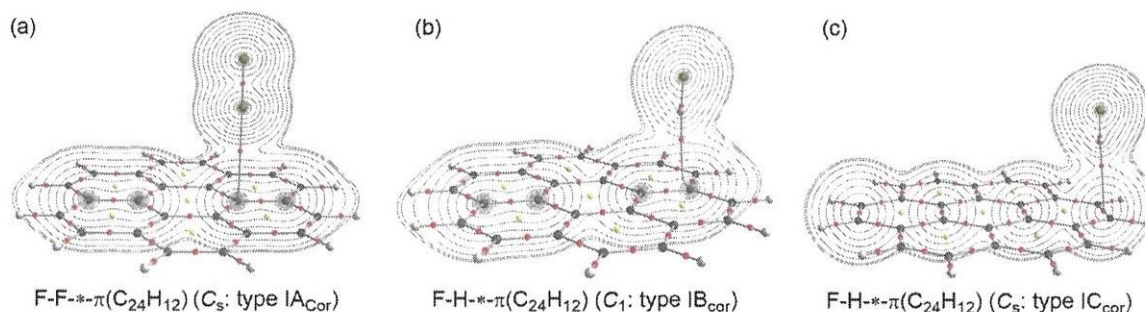


Fig. 3 Molecular graphs of F-F*-π(C₂₄H₁₂) and F-H*-π(C₂₄H₁₂).

【第6章 コランニユレンπ系における X-H---π (HBs) および Y-X---π型(XBs)相互作用の動的および静的挙動の解明】

フラレーンは反応性が高いにもかかわらず、物理的に非常に安定であることから、医薬や電子材料など様々な分野で活発に研究が行われている。またフラレーンの部分構造であるコランニユレンおよびスマネンは、湾曲した面の内側と外側において、軌道の広がりには違いがあると考えられる。そこで、X-H---π型および Y-X---π型相互作用を分類・評価した。

本研究の成果は、有用性の高いπ電子系化合物における相互作用の最も基本的な概念になり、電子デバイスや生体内における反応の解明など、今後の化学の発展に大きく貢献するものと期待される。

References

- 1 G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory* (IUCr Monographs on Crystallography), Oxford University Press: Oxford, **2009**, ch. 2.3, p. 28.
- 2 W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10050–10057; *ibid* **2008**, *112*, 13593–13599.
- 3 W. Nakanishi, S. Hayashi, *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 181–197.
- 4 W. Nakanishi, S. Hayashi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7423–7430.
- 5 W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Matsuiwa, M. Kitamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1293–1305.
- 6 Y. Sugibayashi, S. Hayashi, W. Nakanishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28879–28891.
- 7 O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta. Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1781–1786.
- 8 A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 582–592.
- 9 Y. Sugibayashi, S. Hayashi, W. Nakanishi, *Chem. Phys. Chem.* **2016**, *17*, 2579–2589.

論文審査の結果の要旨

提出された学位論文について、2月5日の公聴会実施後に4名の審査委員により議論を行った。論文内容は既に掲載された論文を基にするところが大部分であり、未投稿の部分も含めて、計算手法やその結果、議論の進め方に特段の問題はないものと判断した。但し、英文のタイプミスや図の見易さなどについて修正が必要であることを指摘した。公表論文は筆頭著者2報を含む5報あり、業績も適切であると判断した、これら及び最終試験の結果を踏まえ、審査委員全員一致で学位授与に値するものと結論づけた。

最終試験の結果の要旨

2月5日に、外部審査員を含め審査委員会委員4名全員出席のもと、公聴会(講演40分、質疑40分)を行った。参加者は40名程度であった。論文の議論や計算手法、意味などについて10件程度の質問があり、申請者は的確に応答および議論を行っていた。以上のことから、講演や質疑応答が適切になされていたと審査委員会は判断し、最終試験合格に値すると結論した。